

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1901-1902.

N° 1.

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES COMPOSÉS DU BISMUTH

INSCRITS AU SUPPLÉMENT DU CODEX (1895).

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie),

Présentée et soutenue, le décembre 1901,

PAR

M. THIBAUT (Paul),

Pharmacien de 1^{re} classe,

Licencié ès Sciences physiques,

Préparateur du Cours de Pharmacie chimique à l'École de Pharmacie.

JURY : { MM. PRUNIER, *Président*,
GAUTIER, *Professeur*,
LEBEAU, *Agrégé*.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1901



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1901-1902.

N° 4.

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES COMPOSÉS DU BISMUTH

INSCRITS AU SUPPLÉMENT DU CODEX (1895).

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
de Paris (Pharmacie),

Présentée et soutenue, le décembre 1901,

PAR

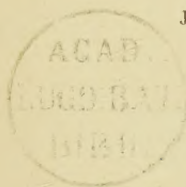
M. THIBAUT (Paul),

Pharmacien de 1^{re} classe,

Licencié ès Sciences physiques,

Préparateur du Cours de Pharmacie chimique à l'École de Pharmacie.

JURY : { MM. PRUNIER, *Président*,
GAUTIER, *Professeur*,
LEBEAU, *Agrégé*.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1901

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. GUIGNARD, Directeur, Membre de l'Institut, *, 🌿 I.
BOUCHARDAT, *, 🌿 I. Assesseur.
E. MADOUË, Secrétaire, 🌿 I.

PROFESSEURS.

MM. JUNGFLEISCH, *, 🌿 I.....	Chimie organique.
LE ROUX, O *, 🌿 I.....	Physique.
BOUCHARDAT, *, 🌿 I.....	Hydrologie et minéralogie.
PRUNIER, 🌿 I.....	Pharmacie chimique.
GUIGNARD, Membre de l'Institut, *, 🌿 I.	Botanique générale.
VILLIERS-MORIAMÉ, 🌿 I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, 🌿 I.....	Pharmacie galénique.
GAUTIER, 🌿 I.....	Chimie minérale.
RADAIS, 🌿 I.....	Cryptogamie.
BÉHAL, 🌿 I.....	Toxicologie.
PERROT, 🌿 A., chargé du cours.....	Matière médicale.
COUTIÈRE, chargé du cours.....	Zoologie.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. C *, 🌿 I.
		MARCHAND, 🌿 I.
		RICHE, O *, 🌿 I.
		MOISSAN, Membre de l'Institut, C. *, 🌿 I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. BERTHELOT, 🌿 A.	MM. COUTIÈRE,
OUVRARD, 🌿 I.	GRIMBERT, 🌿 A.
LEBEAU, 🌿 I.	PERROT, 🌿 A.
MOUREU, 🌿 A.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. GUERBET.....	Chimie générale.
LEXTREIT, 🌿 I.....	Chimie analytique.
GUÉRIN, 🌿 A.....	Micrographie.
QUESNEVILLE, 🌿 I.....	Physique.
LUTZ, 🌿 A.....	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. CHASTAING, 🌿 I.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, 🌿 I.

A

MONSIEUR LÉON PRUNIER,

PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE,
DIRECTEUR DE LA PHARMACIE CENTRALE DES HÔPITAUX DE PARIS,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE.

Hommage respectueux :

PAUL THIBAUT.

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES COMPOSÉS DU BISMUTH

INSCRITS AU SUPPLÉMENT DU CODEX (1895).

INTRODUCTION.

L'oxyde de bismuth hydraté et les trois sels, benzoate, salicylate, gallate sont inscrits au Supplément du Codex; on y trouve les procédés de préparation de chacun de ces composés. Ayant eu à préparer ces corps, nous constatons de suite qu'au moins trois de ces produits renfermaient toujours de l'acide azotique. Ces composés étaient donc impurs; de plus, la composition en était variable et le benzoate et le salicylate, préparés par le même procédé, avaient des teneurs différentes en oxyde métallique et acide organique. En présence de ces résultats nous devions donc chercher le moyen d'éliminer les impuretés et indiquer un mode de préparation permettant d'obtenir un produit de formule définie ou, à défaut, un produit ayant une composition constante.

Tel est l'objet de ce Travail.

Nos recherches ont été faites au laboratoire de M. le Professeur Prunier, à l'École de Pharmacie: qu'il nous soit permis de le remercier ici pour toute la bienveillance et les bons conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous lui en exprimons ici toute notre reconnaissance.

Cette étude est divisée en deux Chapitres: dans le premier, nous étudions l'oxyde de bismuth lui-même; dans le second, les composés qu'il donne avec les acides benzoïque, salicylique et gallique.

CHAPITRE I.

OXYDE DE BISMUTH.

L'examen de plusieurs oxydes de bismuth nous a toujours donné la preuve que le produit était impur. Nous avons alors préparé ce composé par les différentes méthodes déjà indiquées; l'analyse des précipités obtenus nous a toujours révélé la présence de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique.

Ce sont ces différentes méthodes que nous allons passer en revue.

Différentes formules ayant été attribuées à l'hydrate d'oxyde de bismuth, nous avons pensé qu'il était utile de fixer celle à laquelle il convenait de s'arrêter.

Arppe ⁽¹⁾ verse une solution nitrique d'azotate de bismuth dans une solution alcaline; il abandonne à chaud le précipité au contact de l'eau mère. Dans ces conditions, il obtient un oxyde hydraté qui contient de l'oxyde anhydre.

Stromeyer ⁽²⁾ emploie le chlorure de bismuth au lieu de l'azotate et remarque que le produit retient de l'oxychlorure.

Ces auteurs attribuent au précipité la formule $(\text{BiO.OH})^2$ ou $\text{Bi}^2\text{O}^3.\text{H}^2\text{O}$.

Schiff ⁽³⁾ propose, pour arriver à l'obtention du même corps, d'employer le bioxyde de bismuth mouillé; mais selon Muir ⁽⁴⁾, le produit ainsi obtenu est $\text{Bi}^2\text{O}^3.2\text{H}^2\text{O}$, et il donne comme préparation de ce corps le procédé suivant : on précipite par un alcali une solution de pentoxyde dans l'acide sulfurique, ou bien, on décompose par la

⁽¹⁾ *Pogg. Annalen*, t. LXIV, p. 237; 1845.

⁽²⁾ *Pogg. Annalen*, t. XXXVI, p. 237.

⁽³⁾ *Annalen der Pharmacie*, t. CXIX, p. 335.

⁽⁴⁾ *Journal of Chemical Society*, p. 224; 1881.

lumière, en présence de l'eau, le pentoxyde ou le tétraoxyde de bismuth.

Enfin, d'autres chimistes proposent une méthode qui permet d'arriver à l'oxyde hydraté normal $\text{Bi}(\text{OH})^3$, formule qui, doublée, peut s'écrire $\text{Bi}^2\text{O}^3.3\text{H}^2\text{O}$.

Carnelley et Walker ⁽¹⁾ précipitent par l'ammoniaque liquide une solution aqueuse d'azotate de bismuth, lavent le produit obtenu et le sèchent à l'air. Remarquons que ce procédé est celui qui figure au Supplément du Codex.

Muir et Carnegie ⁽²⁾ au contraire versent leur solution de nitrate de bismuth dans une solution ammoniacale forte, lavent le précipité d'abord à l'eau, puis avec une solution de carbonate de soude, et enfin à l'eau pure. Ils attribuent à ce précipité la formule $\text{Bi}(\text{OH})^3$, correspondant à l'hydrate d'oxyde à trois molécules d'eau.

D'après Muir, l'oxyde hydraté, soumis à la dessiccation, devient complètement anhydre à 100°; Carnelley et Walker affirment au contraire l'existence jusqu'à 450° d'un hydrate d'oxyde, ayant pour formule Bi O.OH , qu'ils appellent métahydrate. Ce composé ne perdrait toute son eau qu'à partir de 600° pour devenir Bi^2O^3 anhydre.

Nous avons refait toutes ces préparations et analysé les oxydes obtenus; la recherche de l'acide chlorhydrique était facile; quant à celle de l'acide azotique, nous avons fait usage du réactif de Sprengel : on dissout une partie de phénol dans quatre parties d'acide sulfurique concentré et on ajoute deux parties d'eau. Le corps dans lequel on veut constater la présence ou l'absence d'acide azotique est amené à siccité au bain-marie en présence d'un excès d'alcali; après refroidissement on ajoute deux ou trois gouttes de réactif. S'il y a de l'acide azotique, il se produit un composé nitrogéné du phénol avec une coloration

(¹) *Journal of Chemical Society*, p. 86; 1888.

(²) *Journal of Chemical Society*, p. 79; 1887.

brune qui, par addition d'ammoniaque, passe au jaune.

Cette réaction, très sensible, peut même servir à un dosage colorimétrique.

D'après le résultat de toutes nos expériences, les oxydes obtenus contenaient tous de l'acide azotique, excepté celui préparé par la méthode de Stromeyer, qui contenait de l'acide chlorhydrique.

Après nous être assuré par des dosages colorimétriques, peu exacts à la vérité, mais suffisants quand on veut avoir des indications relatives et non absolues, que les différences de composition variaient dans le même sens en opérant avec l'azotate ou le chlorure de bismuth, nous avons préféré nous servir de ce dernier; il était en effet plus facile de doser le chlore.

1° PROCÉDÉ CALQUÉ SUR CELUI DU CODEX, MAIS LE CHLORURE DE BISMUTH REMPLAÇANT L'AZOTATE. — Le chlorure de bismuth, en solution dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, est précipité par l'ammoniaque et laissé en contact avec les eaux mères pendant vingt-quatre heures; on lave à l'eau froide puis on sèche à l'air. Pour doser l'acide chlorhydrique on précipite par le nitrate d'argent, après dissolution dans l'acide azotique.

La moyenne des chiffres trouvés dans plusieurs expériences donne

5,91 pour 100 de HCl.

2° PROCÉDÉ INVERSE DU PRÉCÉDENT. — On fait la précipitation en versant le chlorure de bismuth en solution chlorhydrique étendue dans la solution ammoniacale, toutes les autres conditions de l'expérience restant les mêmes. Le précipité, d'après la moyenne des chiffres trouvés, retient alors

5,71 pour 100 de HCl.

La quantité d'acide retenue dans les deux cas est donc sensiblement la même.

Influence de la durée du contact avec les eaux mères.

— M. Baudran ⁽¹⁾ avait avancé, sans toutefois le vérifier, que le contact avec la liqueur alcaline, loin de diminuer la quantité de sous-sel ou d'oxychlorure, semblait au contraire l'augmenter. Reprenant les expériences précédentes, mais cette fois pour le chlorure et l'azotate, nous avons lavé le précipité immédiatement après sa formation, en réduisant au minimum le temps de contact avec les eaux mères.

Nous avons trouvé, en prenant la moyenne de plusieurs expériences :

A. En versant la solution ammoniacale dans la solution bismuthique :

4,13 pour 100 de HCl et 3,19 pour 100 de AzO^3H

B. En versant la solution bismuthique dans la solution ammoniacale :

3,45 pour 100 de HCl et 2,62 pour 100 de AzO^3H .

Le contact influe bien dans le sens indiqué et on voit en même temps la différence s'accroître suivant que l'on fait le mélange dans un sens ou dans l'autre.

Pour bien faire ressortir cette influence de la durée du contact avec les eaux mères nous avons fait de nouveau les précipitations A et B, mais en exagérant cette fois le temps de contact.

Une partie du précipité a été séparée au bout de trois jours et nous avons trouvé :

A.....	6,37 pour 100 de HCl
B.....	6,20 »

L'autre partie a été laissée en contact pendant vingt jours; la teneur en acide chlorhydrique avait notablement

(1) *Thèse de doctorat* (Pharmacie), p. 18; janvier 1900.

augmenté et était devenue :

A.....	9,60 pour 100 de HCl
B.....	9,50 »

Toutes ces expériences ont été faites à la température ambiante et dans des conditions identiques; les seules variantes étant la durée du contact avec les eaux mères et le sens dans lequel était fait le mélange.

Influence de la température. — Dirigeant nos recherches dans un autre ordre d'idée, nous avons cherché à déterminer quelle était l'influence de la température sur les quantités d'acide minéral retenues.

Les précipitations ont été faites entre 0° et 100° à des intervalles de 10°.

100^{cc} de la solution bismuthique suivante :

Chlorure de bismuth	BiCl ³	9 ^{gr} 50
Acide chlorhydrique pur	HCl, $d = 1,17...$	48 ^{gr}
Eau.....		Q.S. pour 1000 ^{cc}

sont versés dans 50^{cc} de solution ammoniacale de densité 0,914.

Le précipité, aussitôt qu'il s'est rassemblé, est lavé par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus les réactions de l'acide chlorhydrique. Il est alors séché à l'étuve à 100°-105°.

On obtient ainsi les chiffres suivants :

Températures.	Quantités de HCl pour 100 trouvées.	
	I.	II.
0.....	2,37	2,44
+ 10.....	3,98	4,03
+ 20.....	3,45	3,58
+ 30.....	4,31	4,43
+ 40.....	5,67	5,73
+ 50.....	5,99	6,14

Températures.	Quantités de HCl pour 100 trouvées.	
	I.	II.
0		
+ 60.....	5,92	6,04
+ 70.....	5,12	5,07
+ 80.....	4,97	4,82
+ 90.....	5,02	4,94
+ 100.....	5,22	5,15

Si on fait bouillir le précipité pendant quelques instants en présence des eaux mères, il ne retient que des traces d'acide chlorhydrique, mais il présente l'aspect grenu. En effet, au moment de leur formation, tous ces précipités sont gélatineux, mais ils ne tardent pas à devenir grenus et ce d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Ils ne contiennent pas d'oxyde anhydre.

La même série d'expériences a été faite en remplaçant l'ammoniaque par la potasse.

100^{cc} de la liqueur bismuthique précédente sont versés dans 50^{cc} de la solution potassique suivante :

Potasse (KOH).....	21 ^{gr} , 50
Eau	Q.S. pour 1000 ^{cc}

On trouve ainsi :

Températures.	Quantités de HCl pour 100 trouvées.	
	I.	II.
0		
0.....	1,19	1,09
+ 10.....	1,22	1,19
+ 30.....	1,41	1,40
+ 40.....	1,78	1,76
+ 60.....	1,73	1,70
+ 80.....	1,82	1,80
+ 100.....	1,95	2,12

Le mode opératoire est le même qu'avec l'ammoniaque,

avec cette seule différence qu'aussitôt la précipitation faite, on étend largement d'eau, pour éviter l'action déshydratante de la potasse surtout à chaud. Malgré cette précaution, le précipité a un aspect jaunâtre qui indique la présence d'oxyde anhydre.

De ces expériences, il résulte que : pour avoir un précipité d'oxyde de bismuth gélatineux contenant le moins de sel basique ou d'oxysel possible, il faut verser la solution bismuthique dans la solution alcaline, réduire au minimum le contact du précipité avec les eaux mères, opérer à basse température et employer la potasse ou la soude de préférence à l'ammoniaque.

D'ailleurs, ces résultats obtenus avec le chlorure de bismuth s'appliquent aussi à l'azotate; on en trouvera la preuve dans le Tableau ci-dessous.

100^{cc} de la liqueur bismuthique suivante :

Azotate de bismuth cristallisé $\text{Bi}(\text{AzO}^3)^3, 5\text{H}^2\text{O}$.	3 ^{gr} , 50
Acide azotique pur AzO^3H , $d = 1,32$	85 ^{gr}
Eau	Q.S. pour 1000 ^{cc}

sont versés dans 50^{cc} de solution ammoniacale de densité $D = 0,914$.

Températures.	Quantités de AzO^3H pour 100 trouvées.	
	I.	II.
0.....	2,20	1,98
+ 10.....	4,05	3,96
+ 20.....	4,42	4,10
+ 30.....	4,64	4,27
+ 40.....	4,24	3,90
+ 50.....	4,29	4,42
+ 60.....	3,24	3,78
+ 70.....	3,32	3,36
+ 80.....	3,46	3,53
+ 90.....	3,64	3,78
+ 100.....	3,86	4,06

Les précipités ont le même aspect et se comportent de la même manière que ceux obtenus avec le chlorure de bismuth. Cependant, si on fait bouillir le précipité en présence des eaux mères, la proportion d'acide azotique ne diminue pas.

Les dosages précédents ont été faits par le procédé Schlœsing, en se basant sur la décomposition de l'acide azotique par le chlorure ferreux donnant du chlorure ferrique et dégageant du bioxyde d'azote.

De ce qui précède, il résulte que le chlorure et l'azotate de bismuth se conduisent de même vis-à-vis des alcalis.

Nous avons aussi essayé l'action d'un courant de gaz ammoniac sur une solution d'azotate de bismuth. Si on fait passer un courant très lent de gaz ammoniac dans une pareille solution en évitant l'échauffement et en ayant soin de ne pas arriver à l'alcalinité de la liqueur, on obtient des paillettes cristallines nacrées contenant 73,66 pour 100 d'oxyde anhydre Bi^2O^3 , alors que le sous-nitrate de bismuth du Codex doit contenir 76,78 pour 100 de ce même oxyde. Ce sous-nitrate est, lui aussi, décomposé par la lumière.

Remarquons qu'une solution ammoniacale ne donne rien de semblable à la température ordinaire; mais si, à une solution aussi diluée que possible d'azotate de bismuth refroidie aux environs de 0° , on ajoute avec précaution une solution ammoniacale concentrée, on obtient un précipité de même aspect et de même composition, instable en liqueur alcaline au-dessus de $+5^\circ$ et commençant déjà à se décomposer à cette température pour finir par donner un nitrate très basique, stable.

Nous avons aussi essayé de précipiter par l'ammoniaque une solution acétique d'azotate de bismuth et des solutions de bromure et d'iodure dans les hydracides correspondants. Dans ces trois cas, les précipités retenaient de l'acide azo-

tique, ou de l'acide bromhydrique, ou de l'acide iodhydrique. Il en est de même quand on remplace l'ammoniaque par la soude ou la potasse.

Étant données l'action du gaz ammoniac et celle de la solution ammoniacale à basse température sur la solution d'azotate de bismuth dans l'acide azotique étendu, il résultait qu'on ne pouvait obtenir l'oxyde pur au moyen de cet alcali; l'emploi de la potasse ayant notablement abaissé les proportions d'oxychlorure dans les expériences précédentes, et ces mêmes expériences nous ayant montré que l'azotate de bismuth se conduisait de même que le chlorure, et, de plus, que les précipités obtenus à partir de l'azotate contenaient plutôt moins d'acide que ceux obtenus à partir du chlorure, nous avons pensé à utiliser cet alcali en empêchant autant que possible la formation d'oxyde anhydre.

En augmentant les proportions de potasse et en diminuant les quantités de sel de bismuth, nous sommes parvenu à obtenir un précipité ne contenant plus d'acide en employant les solutions suivantes :

1° Solution bismuthique :

Azotate de bismuth cristallisé...	26 ^{gr} , 50
Acide azotique pur, $d = 1,32$...	85 ^{gr}
Eau.....	Q.S. pour 1000 ^{cc}

2° Solution potassique :

Potasse, (KOH).....	500 ^{gr}
Eau.....	Q.S. pour 1000 ^{cc}

On verse peu à peu la solution bismuthique dans la solution alcaline en agitant et en refroidissant; mais cependant le mélange doit être fait aussi rapidement que possible. Quand il est terminé, on étend d'eau, environ vingt fois le volume primitif, pour soustraire l'oxyde formé à l'action déshydratante de la potasse. On lave par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne laissent

plus de résidu par évaporation sur un verre de montre au bain-marie.

Le précipité d'oxyde ainsi obtenu ne retenait plus d'acide, mais c'était un mélange d'oxyde hydraté et d'oxyde anhydre. On ne peut éviter la formation d'oxyde anhydre avec une liqueur alcaline aussi concentrée; en effet, dans les conditions de l'expérience, la déshydratation commence même au-dessous de $+10^{\circ}$.

Nous avons fait de nouveaux essais avec le chlorure de bismuth en évitant l'action dissociante de l'eau. Dans ce but, nous avons dissous ce composé dans l'alcool à 95° et nous avons précipité cette solution par de la potasse alcoolique aux environs de -5° ; le précipité contenait de l'acide chlorhydrique. Une solution acétonique nous a donné un produit contenant aussi de l'acide chlorhydrique.

La solution dans la glycérine nous a conduit à un résultat tout différent.

Le chlorure de bismuth anhydre est soluble dans la glycérine : environ une partie dans vingt parties de ce liquide. D'autre part, on dissout de la potasse solide dans le même dissolvant et on mélange : si on verse la liqueur alcaline dans la liqueur bismuthique, il se forme d'abord un précipité qui ne tarde pas à se dissoudre dès qu'il y a un excès d'alcali; au contraire, lorsqu'on verse la solution bismuthique dans un excès de liqueur alcaline, il n'y a pas de précipité. Dans les deux cas, si on vient à neutraliser par un acide (l'acide sulfurique de préférence) et qu'on ne dépasse pas la neutralité, le précipité réapparaît et ne contient ni acide chlorhydrique, ni acide sulfurique; mais il retient un peu de potasse.

Le chlorure de bismuth est d'un emploi assez délicat, étant donnée sa déliquescence; il en est de même de la solution de potasse dans la glycérine; aussi avons-nous cherché à les remplacer par l'azotate de bismuth cristallisé et la potasse en solution aqueuse tout en utilisant la

propriété qu'a la glycérine d'empêcher la dissociation des sels de bismuth par l'eau. Mais il faut tenir compte de ce que la redissolution de l'oxyde en présence d'un excès de potasse dépend à la fois et de la quantité de potasse, et de la quantité de glycérine.

De nombreux essais nous ont permis de proposer le mode opératoire suivant.

Préparation. — On prend :

Azotate de bismuth cristallisé.....	20 ^{gr}
Glycérine, $d = 1,25$ (30° B.).....	30
Eau.....	100

On mélange intimement la glycérine et l'azotate avec un agitateur, puis on ajoute l'eau par petites portions en ayant soin d'agiter constamment afin d'éviter l'arrivée de l'eau en trop grande quantité sur un même point; il y aurait alors formation d'un sous-nitrate insoluble même dans un grand excès de glycérine. Lorsqu'on a bien opéré les cristaux de nitrate restent transparents jusqu'à la fin de la dissolution et celle-ci est totale. Si pour une cause quelconque la liqueur n'est pas limpide, on filtre et on verse peu à peu dans une solution de potasse employée en excès et contenant $\frac{4}{5}$ à $\frac{4}{10}$ de son poids de potasse. (Il faut, pour les quantités indiquées ci-dessus, environ 17^{gr} de potasse exprimée en KOH, dilués dans à peu près 200^{gr} d'eau.)

Aussitôt que cette nouvelle solution est obtenue, ce qui peut demander quelques minutes, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique dilué jusqu'à neutralisation exacte, en laissant de préférence à la liqueur une réaction légèrement alcaline.

Si on ne pousse pas assez loin la saturation ou si on dépasse la neutralité, le précipité contient de l'acide sulfurique. (Il faut environ 10^{gr} d'acide sulfurique exprimé en SO^4H^2 dilués dans 180^{gr} à 200^{gr} d'eau.)

On obtient ainsi un produit blanc gélatineux, se rassemblant très bien sans que les liqueurs surnageantes soient

louches. On le lave par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage évaporées au bain-marie ne laissent plus de résidu.

Dans cette préparation, il convient de faire les remarques suivantes : 1° le carbonate de potassium ne dissout pas l'oxyde de bismuth en présence de glycérine, par conséquent les chiffres indiqués plus haut correspondent à de l'hydrate d'oxyde de potassium KOH; 2° la solution de l'oxyde de bismuth dans la potasse est précipitée par le gaz carbonique; il ne faudra donc pas laisser cette solution trop longtemps au contact de l'air, car on s'exposerait à avoir une liqueur trouble; 3° on peut remplacer la potasse par la soude, et au lieu de saturer l'alcali par l'acide sulfurique, remplacer celui-ci par un autre acide minéral ou organique, même par le gaz carbonique : néanmoins l'acide sulfurique est préférable.

Le précipité ainsi obtenu est exempt d'acide; mais il contient des traces d'alcali qu'on peut lui enlever en le lavant à l'eau d'abord, puis avec une solution au millième d'acide acétique et enfin à l'eau pure. Il est préférable de remplacer la solution étendue d'acide acétique par une solution aqueuse froide d'acide benzoïque ou salicylique; en effet, on verra plus loin que ces deux derniers acides n'ont pas, dans ces conditions, d'action sur l'hydrate d'oxyde de bismuth.

Propriétés. — Cet oxyde hydraté peut rester gélatineux en le conservant sous l'eau; les variations de température ne semblent pas avoir d'effet sur lui. Un échantillon gardé au laboratoire pendant six mois ne présentait aucune apparence d'altération. Porté à l'ébullition en présence de l'eau il reste gélatineux et ne devient pas grenu comme l'oxyde préparé d'après la méthode du Codex. Inaltérable à la lumière, il est complètement soluble dans les acides minéraux; la potasse et la soude le dissolvent en présence de la glycérine, ou d'autres alcools polyatomiques, tels que la mannite, le glucose, le glycol.

L'ammoniaque n'en dissout qu'une partie dans ces conditions.

Essoré à la trompe à vide, puis séché sur des plaques poreuses, il retient environ $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau; sa formule n'a pu être établie. Soumis à la dessiccation, il se transforme en une poudre grenue, blanche, compacte, ayant une composition constante. Ce produit, mis en présence de l'eau, ne s'hydrate pas, pour revenir à l'état gélatineux, mais il possède encore la propriété de se dissoudre à la longue dans la soude et la potasse en présence d'alcools polyatomiques comme le produit gélatineux. Sa formule est $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, que l'on peut écrire $(\text{Bi O} \cdot \text{OH})^2$.

Les autres propriétés de cet oxyde gélatineux sont les mêmes que celles qui ont été déjà signalées : il se déshydrate par ébullition avec les alcalis; traité par les hypochlorites alcalins, il donne de l'acide bismuthique et du bismuthate de protoxyde de bismuth; l'eau oxygénée le transforme en acide bismuthique.

Pour déterminer la composition de l'hydrate d'oxyde sec, nous avons opéré de la façon suivante. On place, jusqu'à ce que son poids soit devenu invariable :

1° Un échantillon essoré sur plaques poreuses dans une armoire à dessiccation de Dupré.

On trouve :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
H^2O	4,33	4,62	3,70
Bi^2O^3	95,67	95,98	96,30

2° Un autre échantillon dans le vide sulfurique.

Les chiffres ont été :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{Bi}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
H^2O	4,05	4,02	3,70
Bi^2O^3	95,95	95,98	96,30

3° Un dernier échantillon dans une étuve à air chaud maintenue entre 100° et 105°.

On a eu :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$.
	I.	II.	
H^2O	3,64	3,76	3,70
Bi^2O^3	96,36	96,24	96,30

La conclusion à tirer de ces expériences et des analyses des différents produits obtenus est que tous les moyens proposés jusqu'ici pour obtenir l'hydrate d'oxyde de bismuth fournissent des produits impurs.

L'oxyde hydraté pur est obtenu par le mode de préparation que nous indiquons, c'est-à-dire en précipitant l'oxyde de sa combinaison alcaline par un acide, au lieu de le précipiter de sa combinaison acide par un alcali.

De plus, ce produit une fois sec répond à la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ ou $(\text{BiO}.\text{OH})^2$. C'est donc l'hydrate à une seule molécule d'eau.

CHAPITRE II.

BENZOATE, SALICYLATE ET GALLATE DE BISMUTH.

Les combinaisons de l'oxyde de bismuth avec les acides benzoïque, salicylique, gallique ont été déjà l'objet de différentes recherches. Néanmoins, il nous paraît utile d'y revenir en employant l'oxyde de bismuth pur.

Nous limiterons nos recherches aux composés mentionnés au Supplément du Codex. Nous étudierons successivement le benzoate, le salicylate et le gallate de bismuth, cet ordre nous paraissant indiqué par l'atomicité des acides considérés.

L'acide benzoïque étant monoatomique, nous commencerons par le benzoate de bismuth.

A. — Benzoate de bismuth.

Le Codex, dans son Supplément, donne un procédé de préparation du benzoate de bismuth, procédé basé sur l'union directe de l'oxyde hydraté avec l'acide organique à la température du bain-marie.

Il n'attribue pas de formule au produit obtenu.

D'après ce que nous avons vu dans le premier Chapitre, les différents oxydes de bismuth contenant de l'acide azotique, on doit s'attendre à ce que le corps obtenu contienne la même impureté; il est facile de constater qu'il en est ainsi. En outre, le Codex n'attribuant pas de formule au benzoate obtenu, il est permis de supposer que sa composition n'est pas définie et que les proportions d'acide et d'oxyde ne sont pas constantes. C'est ce que nous ont prouvé les analyses des différents échantillons de benzoate de bismuth que nous avons obtenus en suivant la méthode du Codex.

Des analyses de différents benzoates de bismuth commerciaux confirment cette manière de voir; nous constatons, en effet, dans différents échantillons que les proportions relatives d'oxyde et d'acide sont excessivement variables; nos résultats concordent avec ceux d'autres chimistes.

M. Duyck ⁽¹⁾, en effet, a publié une série d'analyses de différents benzoates commerciaux qui montre la variabilité de composition de ce produit.

M. Rebière ⁽²⁾ a également étudié ces produits et, devant la différence de composition qu'il leur trouvait, il proposa une préparation très voisine de celle du Codex.

Le Supplément du Codex ne spécifie pas les quantités exactes à mettre en présence; seulement il ajoute à la fin

⁽¹⁾ *Sur quelques nouveaux médicaments à base de bismuth.*

⁽²⁾ *Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, t. XXXVI, p. 272.

de la préparation qu'il faut employer un excès d'acide benzoïque et que le produit doit avoir une légère réaction acide.

Le mode opératoire proposé par M. Rebière est le suivant :

« De l'oxyde de bismuth soigneusement lavé est essoré de façon à le débarrasser de l'excès d'eau qu'il contient et à lui conserver une consistance pâteuse.

» On détermine par un essai, d'ailleurs très rapide, sa teneur en oxyde anhydre Bi^2O^3 et on le mélange alors intimement avec la quantité d'acide benzoïque pur indiqué par la théorie, après l'avoir préalablement très finement pulvérisé.

» La masse est délayée dans une petite quantité d'eau pour la rendre légèrement fluide et le tout est laissé en contact pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on recueille sur un linge, on essore et on dessèche à la température ordinaire. En opérant ainsi, nous avons obtenu un benzoate de bismuth qui contenait pour 100 :

		Théorie.
Bismuth, Bi	60,39	60,23
Acide benzoïque, $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2$..	35,69	35,12 »

Ce procédé n'est pas exempt de toute critique. Dans le benzoate ainsi obtenu, nous retrouvons, en effet, de l'acide azotique dont on ne peut le débarrasser, même par des lavages prolongés, ainsi que nous l'avons vu au Chapitre précédent; de plus, s'il présente la composition centésimale voulue, il doit en être ainsi puisque les quantités mises en présence sont les quantités *théoriques*. Remarquons, en outre, que l'auteur néglige d'indiquer à quelle température doit être maintenu le contact.

Nous avons préparé ce benzoate en nous mettant dans les conditions indiquées par M. Rebière. D'une part, en examinant au microscope le produit obtenu complètement

à froid, nous avons distingué nettement des masses amorphes et des cristaux d'acide benzoïque; on est donc en présence d'un produit non homogène et non pas d'un benzoate de bismuth défini. D'autre part, si on opère à la température du bain-marie, le mélange des deux corps placé dans une capsule recouverte d'une lame de verre abandonné de l'acide benzoïque, qui, entraîné par la vapeur d'eau, vient se condenser sur la lame de verre.

Cette préparation peut aussi se faire en employant l'oxyde anhydre comme l'avait déjà indiqué M. Rebière. Les produits obtenus dans les deux cas ont les mêmes réactions, mais celui obtenu à partir de l'oxyde anhydre est jaune citron, tandis que l'autre est d'un blanc plus ou moins jaunâtre.

Trommsdorff⁽¹⁾ ne fait que signaler ce composé.

M. Vigier⁽²⁾ propose de précipiter le nitrate de bismuth en solution aqueuse glycinée par du benzoate de soude; le produit retient de l'acide azotique.

Les méthodes de préparation indiquées donnaient des produits de composition très variable et retenant de l'acide azotique provenant de l'oxyde de bismuth.

Cet oxyde préparé par notre procédé permettait d'avoir un benzoate exempt d'acide azotique. Il était donc intéressant de rechercher s'il était possible d'obtenir un produit défini.

Nous avons mis cet oxyde hydraté pur en présence d'un grand excès d'acide benzoïque.

À froid on n'observe rien, à chaud la masse se gonfle et devient difficile à mouiller. Il semble donc qu'il y ait réaction entre les deux corps. Quand on traite cette masse par un liquide capable de dissoudre l'excès d'acide benzoïque, liquide tel que l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme

(1) GERHARDT, t. III, p. 232.

(2) *Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, t. XXXVI, p. 273.

ou la benzine et quand on pousse le lavage jusqu'à ce que le dissolvant n'enlève plus rien, il ne reste que de l'oxyde de bismuth. A froid ou à chaud les résultats sont les mêmes, mais dans le second cas la décomposition est plus rapide.

En substituant l'oxyde anhydre à l'oxyde hydraté, on constate les mêmes effets et l'oxyde de bismuth perd son aspect cristallin.

D'après ces expériences on peut admettre qu'il se forme une combinaison d'acide benzoïque et d'oxyde de bismuth, mais on ne peut isoler le produit que nous supposons formé, car il est éminemment dissociable.

Nous avons aussi appliqué le procédé de M. Rebière en modifiant les proportions relatives d'oxyde et d'acide. En faisant réagir l'oxyde de bismuth sur une quantité d'acide benzoïque double de celle répondant à la formule $C^6H^5CO^2.BiO$, quantité indiquée plus haut, nous avons constaté que la composition centésimale du produit formé était, après deux lavages à l'alcool fort,

Bi^2O^3	75,72
Acide benzoïque.....	31,96

Après un troisième lavage, les proportions étaient notablement changées, on trouvait :

Bi^2O^3	80,86
Acide benzoïque.....	27,22

Il est possible de prévoir théoriquement un autre benzoate de bismuth qui aurait pour formule $(C^6H^5CO^2)^3Bi$; mais nous n'avons pu obtenir un corps stable présentant cette composition.

En somme le benzoate de bismuth est un produit non défini. Toutefois, si on veut l'employer, on devra préciser soigneusement les conditions de la préparation afin d'avoir toujours un produit semblable à lui-même et de composition invariable.

Ce résultat serait obtenu en modifiant le procédé de M. Rebière comme nous le proposons : On commence par préparer de l'oxyde pur de bismuth ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. Quand cet oxyde est bien lavé, on le soumet à deux ou trois lavages à l'eau saturée à froid d'acide benzoïque. Après un repos suffisant on décante la majeure partie de cette solution et on ajoute la quantité théorique d'acide benzoïque pur et cristallisé. (Si on est parti de 20^{gr} d'azotate de bismuth cristallisé, il faut 5^{gr}, 60 d'acide benzoïque.) On mélange intimement, puis on laisse deux heures au bain-marie en vase couvert et en agitant souvent.

La température doit être maintenue entre 70° et 80°. Au bout de ce temps, on laisse refroidir en agitant constamment, puis on essore et on sèche à une température inférieure à 80°.

Le produit obtenu a la composition centésimale théorique; mais comme ce n'est pas un composé défini, on pourra faire varier sa composition suivant les besoins, en modifiant les proportions relatives d'acide et d'oxyde.

B. — Salicylate de bismuth.

Le salicylate de bismuth est préparé, d'après le Codex, par un procédé semblable à celui employé pour le benzoate. Nous avons examiné le salicylate de bismuth ainsi obtenu, puis nous avons préparé ce corps conformément aux méthodes données par MM. Jaillot et Ragoucy ⁽¹⁾, Wolff ⁽²⁾, Causse ⁽³⁾, et nous avons pu constater les faits suivants.

(a). *Salicylate obtenu par le procédé du Codex.* — On mélange l'oxyde de bismuth hydraté, fraîchement

⁽¹⁾ *Journal de Pharmacie*, p. 115; 1884.

⁽²⁾ *Journal de Pharmacie*, p. 123; 1884.

⁽³⁾ *Bulletin de la Société chimique*, p. 842; 1891, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 1221.

préparé, avec un excès d'acide salicylique. On chauffe au bain-marie en agitant, puis on jette sur une toile; on lave rapidement à l'eau froide et on sèche à basse température.

Remarquons que, ici encore et pour les mêmes raisons que le benzoate, le produit est impur et retient de l'acide azotique; mais, en outre, l'examen microscopique montre un mélange non homogène de masses amorphes, d'aiguilles d'acide salicylique et de petits cristaux en très faible quantité, semblables à ceux que nous décrirons plus loin. Qu'on opère avec un grand ou un petit excès d'acide salicylique, de l'oxyde hydraté pur ou impur, à froid ou à chaud, les résultats sont du même ordre.

Ce produit n'est qu'un mélange auquel un seul lavage à l'alcool enlève la presque totalité de son acide salicylique.

(b). *Salicylate obtenu par le procédé de MM. Jaillet et Ragoucy.* — Ces chimistes ajoutent de l'azotate de bismuth cristallisé à 500 fois son poids d'eau contenant un poids de salicylate de soude double de celui de l'azotate employé et de la soude caustique. Le précipité lavé est séché à $+ 40^{\circ}$.

Ce corps est cristallisé, mais il renferme de l'acide azotique que nous avons dosé. Nous avons trouvé 5,38 pour 100 d'acide AzO^3H . De plus, il est décomposable par l'eau, l'alcool et l'éther.

(c). *Salicylate obtenu par le procédé de M. Wolff.* — L'azotate de bismuth est maintenu en solution aqueuse au moyen de la glycérine, et on le précipite par une solution aqueuse de salicylate de soude.

Le produit est amorphe, décomposable par l'eau, et contient environ 5,80 pour 100 d'acide azotique.

(d). *Salicylates neutre et basique obtenus par le procédé de M. Causse.* — Ce chimiste les obtient par un procédé fort élégant. Il précipite, par une quantité variable

de solution alcaline de salicylate de soude, le chlorure de bismuth maintenu en solution aqueuse par une solution saturée de chlorure de sodium ou de chlorure d'ammonium. Ce sont des produits cristallisés qui, en solution azotique et après filtration, précipitent abondamment le nitrate d'argent. On peut leur enlever, par des lavages suffisants, tout le chlorure de sodium qu'ils retiennent, mais c'est aux dépens de l'acide salicylique, dont la proportion diminue. Si on pousse plus loin les lavages, cet acide finit même par disparaître complètement. En effet, le salicylate de bismuth, comme l'a fait remarquer M. Thabuis ⁽¹⁾, est un produit éminemment dissociable, qui perd de l'acide salicylique dès qu'on le met en contact avec un liquide capable de dissoudre cet acide.

Si l'on s'adresse aux produits commerciaux, les analyses de M. Duyck ⁽²⁾, aussi bien que celles de M. Thabuis, établissent que leur composition est excessivement variable.

Nous avons nous-même toujours trouvé de l'acide azotique dans les produits commerciaux en proportion à peu près constante, de 6 à 7 pour 100 environ.

Les salicylates de bismuth proposés jusqu'ici étaient donc impurs et non définis; il était intéressant de voir s'il était possible de préparer un composé du bismuth et de l'acide salicylique défini et cristallisé.

L'oxyde de bismuth hydraté pur ne se combinant pas à l'acide salicylique, nous avons voulu voir si l'oxyde anhydre cristallisé se conduirait de même. Ce procédé de préparation était d'autant plus utile à examiner que cet oxyde est facile à obtenir à l'état de pureté; en outre, il est cristallisé, ce qui est une garantie de plus. Si quelques expériences complémentaires nous avaient montré que, dans certains cas, l'oxyde anhydre et l'oxyde hydraté se

⁽¹⁾ *Moniteur scientifique*, p. 9; 1895.

⁽²⁾ *Sur quelques nouveaux médicaments à base de bismuth.*

conduisent de la même manière, nous savions aussi que, dans d'autres circonstances, l'un des deux seulement se combinait, tandis que l'autre ne réagissait pas. C'est ce qui a lieu pour l'acide salicylique. Avec l'oxyde hydraté, il n'y a combinaison ni à froid, ni à chaud. Avec l'oxyde anhydre, à froid il en est de même, mais la combinaison se fait à la température du bain-marie.

Préparation. — Une dissolution de 15^{gr} d'azotate de bismuth cristallisé dans une quantité suffisante d'eau, contenant 83^{gr} d'acide azotique $\text{Az O}^3\text{H}$ par litre, est précipitée par un excès de lessive de soude ou de potasse caustique; on porte à l'ébullition pour transformer l'oxyde hydraté, blanc, impur, en oxyde anhydre, jaune, pur et cristallisé. Quand la transformation du précipité est complète, on décante et on le lave avec soin par décantation avec de l'eau chaude, puis on ajoute, dans le matras même qui a servi à la préparation de l'oxyde, environ 10^{gr} d'acide salicylique délayés dans 200^{cc} à 250^{cc} d'eau. On abandonne alors le tout au bain-marie (70°-75°).

La réaction ne se termine qu'assez lentement, étant donnée l'insolubilité des composants et du composé. Il faut à peu près une journée pour les quantités et dans les conditions indiquées ci-dessus. Quand elle est complète, ce dont on s'assure par un examen microscopique qui ne doit laisser voir que des cristaux transparents (les parties opaques dénoteraient la présence d'oxyde anhydre inattaqué), on décante à chaud et on lave complètement avec de l'alcool fort et froid. Enfin, on sèche à l'étuve à 100°.

Le composé ainsi obtenu présente l'apparence d'une poudre gris rosé nettement cristallisée. Il est doué d'une certaine stabilité qui permet de l'obtenir avec une composition constante, et répond à la formule $(\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3)^3\text{Bi}^2\text{O}^3$, formule qui peut s'écrire $(\text{C}^7\text{H}^4\text{O}^3)^3\text{Bi}^2, 3\text{H}^2\text{O}$.

Cette composition a été établie par les méthodes ordinaires : le dosage du carbone a été fait par pesée du gaz

carbonique, l'hydrogène dosé à l'état d'eau et le bismuth à l'état d'oxyde anhydre restant dans la nacelle utilisée pour les combustions.

Celles-ci nous ont fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.			Calculé pour (C ⁷ H ⁶ O ³) ³ Bi ² O ³ .
	I.	II.	III.	
C.....	28,39	28,30	28,37	28,70
H.....	1,88	1,85	1,90	2,05
Bi.....	46,60	46,91	46,76	47,38
O par différence..	23,13	22,94	22,97	21,87

Propriétés. — Ce composé est constitué par de petits prismes transparents réfringents, dont la composition n'est modifiée que lentement par l'eau à froid et plus rapidement à chaud. L'eau saturée d'acide salicylique est sans action. L'alcool froid ne le décompose pas; mais à l'ébullition il lui enlève de l'acide salicylique. L'éther le laisse inaltéré; la lumière est sans action. Vu au microscope polarisant, on ne peut obtenir l'extinction. Soumis à l'action de la chaleur, ce salicylate de bismuth reste inaltéré jusqu'à 135°; par conséquent, on voit qu'il est facile de le sécher à l'étuve. A une température plus élevée, il fond en se décomposant : la masse noircit et dégage du phénol.

Les acides minéraux à froid et à chaud séparent de l'acide salicylique, qui cristallise, et donnent le sel de bismuth correspondant. Les alcalis, potasse, soude, ammoniac, à froid et à chaud, s'emparent, au contraire, de l'acide salicylique et laissent comme résidu insoluble la *totalité* de l'oxyde métallique.

Les cristaux obtenus se conduisent vis-à-vis des réactifs comme un véritable sel de bismuth. Ce composé, comparé aux produits du commerce appelés *salicylates de bismuth*, est complètement différent de ces derniers. Il est, en effet, relativement stable puisque l'éther, l'alcool froid, et une

température de 135° ne le dissocient pas; de plus, il est très bien cristallisé et contient uniquement de l'acide salicylique et de l'oxyde de bismuth en proportions déterminées et constantes.

C. — Gallate de bismuth.

(*Gallate basique de bismuth du Codex.*)

Le gallate de bismuth n'est pas aussi instable que les composés précédents obtenus par les méthodes proposées jusqu'à ce jour. Tel qu'on l'a décrit, c'est un corps défini possédant une composition constante : cependant, l'étude de ce composé et les conditions de sa formation nous conduisent à indiquer un nouveau mode de préparation.

M. Fischer ⁽¹⁾ et M. Causse ⁽²⁾ ont donné un mode d'obtention de ce composé amorphe et cristallisé : ils précipitent l'un et l'autre, par une solution aqueuse d'acide gallique, une solution d'azotate de bismuth cristallisé dans l'acide acétique étendu.

Nous renvoyons aux Mémoires originaux pour les détails de la précipitation.

Ainsi obtenu ce gallate peut parfois retenir de l'acide azotique. Il était donc désirable de chercher s'il y avait un moyen de préparer ce composé toujours exempt d'acide azotique.

L'expérience nous a montré la possibilité de combiner l'acide gallique directement à notre oxyde hydraté pur et nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant.

On ajoute à froid un excès d'acide gallique cristallisé à l'oxyde hydraté pur en présence d'une petite quantité d'eau; aussitôt le mélange fait, on agite pour favoriser les contacts et la couleur blanche de l'oxyde passe au jaune

(1) *Pharmaceutical Zeitung*, 1891, p. 400.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 1893, p. 706.

verdâtre. On laisse en contact toujours à froid pendant vingt-quatre heures en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, la réaction est complètement terminée et le produit lavé à l'eau et séché répond à la composition ci-dessous indiquée.

Les chiffres trouvés concordent avec la formule $C^7H^7O^7Bi$ déjà donnée :

	Trouvé.		Calculé pour $C^7H^7O^7Bi$.
	I.	II.	
C.....	20,09	20,27	20,33
H.....	1,64	1,71	1,69
Bi.....	49,67	49,61	50,84
O par différence..	28,60	28,41	27,14

Si, dans la préparation précédente, on laisse l'acide et l'oxyde en présence et qu'on prolonge le contact pendant une quinzaine de jours, le précipité prend, au bout de ce temps, un aspect micacé et se présente au microscope sous forme de petits grains jaunes transparents et cristallins ayant la même composition que le corps primitif qui, lui, était amorphe et opaque.

Ce composé bismuthique parfaitement pur, amorphe ou cristallisé, selon le temps de contact, peut donc être obtenu par ce nouveau mode de préparation, qui a l'avantage d'être très simple.

Si, au lieu d'oxyde hydraté, on prend de l'oxyde anhydre, les résultats sont complètement différents. On n'obtient rien, ni à froid ni à chaud.

Poursuivant l'étude des propriétés de ce composé, nous nous sommes particulièrement attaché à celle de sa solubilité dans les acides et les alcalis, potasse, soude, ammoniac, solubilités qui montrent que, selon nous, on ne peut le considérer comme un sel vrai de bismuth.

Action de l'acide sulfurique. — Cette action varie avec le degré de concentration de l'acide. Quand on verse de l'acide sulfurique concentré à 66° Baumé sur du gallate

de bismuth, à froid la dissolution ne se fait pas, même au bout d'un certain temps, mais le produit amorphe et jaune fait place à des cristaux aiguillés blancs de notables dimensions. C'est un sulfate de bismuth. A chaud la dissolution se fait complètement, et la liqueur prend une coloration rouge pourpre. Si l'action de la chaleur n'a pas été suffisamment modérée, la solution devient noire, la matière organique étant attaquée avec dépôt de charbon et dégagement d'acide sulfureux.

L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau se comporte de la même façon; toutefois on peut porter la solution à l'ébullition sans qu'il y ait attaque de la matière organique.

Cette solution rouge est décolorée par addition d'une suffisante quantité d'eau, mais la couleur reparait par concentration.

Si, au lieu d'acide sulfurique concentré (pur ou étendu de son volume d'eau), on prend l'acide dilué au cinquième, le composé bismuthique se dissout totalement à froid sans coloration de la liqueur, tandis qu'avec le même acide dilué au dixième la dissolution ne se fait que si on chauffe, à froid, le gallate de bismuth restant inaltéré. Par concentration, ces deux dernières solutions se colorent et laissent déposer par refroidissement des cristaux semblables à ceux mentionnés plus haut. C'est un sulfate de bismuth, $\text{Bi}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^2, 3\text{H}^2\text{O}$.

Quand, dans cette solution de gallate de bismuth dans l'acide sulfurique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on précipite du sulfure de bismuth.

Avec les alcalis, potasse, soude, ammoniaque, ajoutés avec précaution à cette même solution, on a un précipité qui se redissout dans un excès d'alcali.

Cependant, en ajoutant la quantité d'alcali strictement nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique, on précipite toute la combinaison d'acide gallique et de bismuth; et, à

ce moment, si on ajoute de la potasse ou de l'acide sulfurique, le précipité se redissout totalement : c'est du gallate de bismuth.

Ce corps se dissout aussi dans les acides chlorhydrique et azotique étendus d'environ trois ou quatre volumes d'eau, et la solution, vis-à-vis des réactifs, se comporte de même que la solution dans l'acide sulfurique. Toutefois la liqueur ne se colore pas même si les acides employés sont concentrés, et, dans ce dernier cas, il se forme un précipité d'acide gallique peu soluble.

Action des alcalis. — Quand on ajoute de la potasse, de la soude ou même de l'ammoniaque à du gallate de bismuth, on a, instantanément avec les deux premières bases, plus lentement avec la troisième, une solution parfaite de couleur brunâtre.

Si, au moment de la dissolution, on plonge dans le liquide un thermomètre, celui-ci monte de plusieurs degrés; nous avons voulu voir si ce dégagement de chaleur était dû à la formation d'un composé défini.

Pour cela, dans un appareil dont on connaît le poids primitif, on ajoute de la potasse caustique en solution aqueuse à du gallate de bismuth. On évapore à 100° dans un courant d'hydrogène pour éviter l'action du gaz carbonique de l'air; l'oxygène est, en effet, sans action sur cette solution. On arrête l'opération dès qu'il n'y a plus changement de poids, ce dont on s'assure par deux pesées successives.

Le dispositif employé est très simple : un ballon muni d'un bouchon à trois trous porte un tubé à entonnoir et deux tubes coudés à angle droit pour l'arrivée de l'hydrogène et le départ de ce gaz mélangé de vapeur d'eau; ce dernier débouche dans un barboteur à acide sulfurique.

Quand l'évaporation est terminée, on épuise par l'alcool pour enlever toute la potasse libre et il reste alors une matière vitreuse, friable, amorphe, brun foncé sous une

forte épaisseur, jaune d'or quand elle est en lame mince. Très soluble dans l'eau en donnant une solution plus ou moins foncée selon le degré de concentration. Elle est insoluble dans l'alcool, l'éther et le mélange éthéro-alcoolique à parties égales.

Cette matière n'a pu jusqu'ici être obtenue cristallisée, mais sa composition est invariable. L'analyse a été faite de la manière suivante : Dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle, on traite à une très douce chaleur le composé par une quantité suffisante d'acide azotique dilué au dixième; la réaction est très vive. Quand l'attaque est terminée, on évapore à sec, on calcine pour détruire la matière organique, et on reprend par l'acide chlorhydrique dilué. Dans cette nouvelle solution, on précipite le bismuth à l'état de sulfure et on le dose à la manière ordinaire; quant à la potasse, on évapore la liqueur filtrée après action de l'hydrogène sulfuré avec de l'acide sulfurique, et on calcine.

Du poids de bismuth trouvé on déduit la quantité de gallate de bismuth et, du poids de sulfate de potassium, celle du potassium. L'eau est obtenue par différence.

La moyenne des analyses de différents échantillons donne les chiffres suivants :

K.....	14,96	
C ⁷ H ⁷ O ⁷ Bi calculé.....	79,92	pour Bi trouvé.... 40,52
H ² O.....	5,12	

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons mis un grand excès de potasse en présence de gallate de bismuth et nous avons opéré comme nous l'indiquons plus haut; après lavage complet à l'alcool, la moyenne des chiffres trouvés est :

K.....	14,99	
C ⁷ H ⁷ O ⁷ Bi calculé.....	79,50	pour Bi trouvé.... 40,20
H ² O.....	5,51	

Dans une troisième série d'essais, un excès de gallate

de bismuth a été mis en présence de potasse, la moyenne des chiffres a été :

K.....	14,24	
C ⁷ H ⁷ O ⁷ Bi calculé.....	79,91	pour Bi trouvé.... 40,51
H ² O.....	5,85	

Pour nous assurer que les proportions d'eau étaient constantes, nous avons dissous le gallate de bismuth dans de l'eau contenant la quantité de potasse théoriquement nécessaire, et nous avons évaporé, d'une part au bain-marie, d'autre part dans le vide sulfurique. Les quantités d'eau trouvées ont été sensiblement les mêmes dans les deux cas.

Si on porte ce corps, préalablement séché à 100°, à la température de 120°, il perd 5,61 pour 100 de son poids, ce qui correspond à deux molécules d'eau.

Les chiffres des analyses précédentes conduisent à la formule $C^7H^7O^7BiK^2 + 2H^2O$, qui exige les quantités théoriques suivantes :

K.....	14,85	
C ⁷ H ⁷ O ⁷ Bi.....	78,30	correspondant à Bi.... 39,69
H ² O.....	6,85	

En remplaçant la potasse par la soude, on arrive à des résultats du même ordre; nous avons trouvé comme moyenne du sodium 9,51 pour 100 de Na au lieu de 10,45 qu'indiquerait la théorie. Il en est de même avec l'ammoniaque.

Ces solutions de gallate de bismuth dans les alcalis donnent avec les acides minéraux et l'acide acétique un précipité soluble dans les premiers, insoluble dans le dernier. Quand on sature exactement l'alcali, le précipité est total et la solution ne contient plus de bismuth. Ce précipité est du gallate de bismuth soluble indifféremment dans les acides ou les alcalis.

L'alcool à 95°, versé dans une solution aqueuse de la combinaison bismuth-acide gallique-potasse, précipite la

totalité de la substance solide, et celle-ci, après lavage complet à l'alcool, est encore capable de se dissoudre dans l'eau.

Un courant de gaz carbonique passant dans cette même solution n'y détermine aucun précipité. Le gallate de bismuth est, en effet, soluble dans les carbonates de sodium et de potassium; à froid, la combinaison se fait sans dégagement de gaz; mais, à chaud, de l'anhydride carbonique se dégage, et la solution de carbonate alcalin saturée à froid devient capable de dissoudre de nouvelles quantités de produit.

Le gallate de bismuth est insoluble dans les bicarbonates alcalins à froid, mais, à chaud, il y a dégagement de gaz carbonique et la combinaison s'effectue.

Les conditions de solubilité, que nous venons d'indiquer, établissent en effet qu'on se trouve en présence, non d'une simple dissolution, mais bien d'une combinaison. Prises dans leur ensemble, les réactions précédentes établissent de plus que la dénomination de gallate basique ou de sous-gallate de bismuth est impropre, car la solubilité dans les alcalis et les carbonates alcalins différencie ce composé bismuthique d'autres composés de ce métal que nous appellerons *sels vrais*.

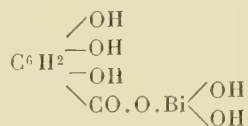
Ces sels vrais seraient caractérisés par leur insolubilité partielle dans les alcalis, ou la précipitation totale de leur oxyde métallique par ces mêmes réactifs.

Cette manière de voir avait été déjà mise en lumière par M. Prunier ⁽¹⁾ dans son ouvrage sur les médicaments chimiques. On constate, en effet, que, avec le salicylate de bismuth que nous avons préparé, tout l'oxyde métallique reste comme résidu dès qu'on le traite par un alcali; il en est de même pour le citrate, le lactate et les sels minéraux de bismuth, à moins qu'ils ne soient en solution,

(1) *Médicaments chimiques*, t. II, p. 361.

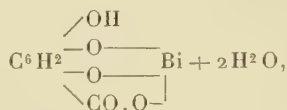
auquel cas l'addition d'un alcali détermine la précipitation totale de l'oxyde.

Il résulte de là que les formules proposées par M. Fischer ⁽¹⁾ et M. Causse ⁽²⁾ n'expliquent pas les propriétés de ce corps, surtout celle de M. Fischer

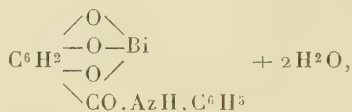


qui tend à le représenter comme un véritable sel.

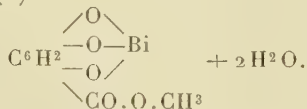
Celle de M. Causse :



outre les réserves faites plus haut, ne se trouve pas être d'accord avec la formule de la gallanilide bismuthique, que M. Cazeneuve ⁽³⁾ écrit :



ni avec la formule du gallate de méthylbismuthique écrite par M. Biéatrix ⁽⁴⁾ :



En présence de cette différence d'interprétation, il nous semble permis, d'après l'ensemble de nos expériences, de

⁽¹⁾ *loc. cit.*

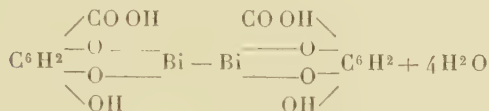
⁽²⁾ *loc. cit.*

⁽³⁾ *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. IX, p. 852.

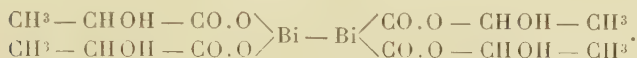
⁽⁴⁾ *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. IX, p. 692.

proposer une autre formule qui expliquerait la solubilité dans les alcalis et les carbonates alcalins. Cette formule montrerait en même temps la possibilité d'obtenir le corps $C^7H^7O^7BiK^2 + 2H^2O$, non cristallisé il est vrai, mais toujours semblable à lui-même quelles que soient les conditions de sa formation.

Cette formule pourrait être



et devrait être rapprochée de celle du lactate de bismuth, qui semblerait devoir s'écrire



Ce dernier composé est un sel vrai de bismuth puisqu'il abandonne tout son oxyde métallique quand on lui ajoute un alcali. Nous avons pu le préparer très bien cristallisé et parfaitement pur en partant *soit de l'oxyde anhydre, soit de l'oxyde hydraté pur*; dans les deux cas, sa composition centésimale conduit à la formule $C^6H^{10}O^6Bi$. Si, dans cette formule, on tient compte de la valence impaire du bismuth et qu'on admette que les oxyhydriles acides soient seuls remplacés, on voit qu'on est amené à la doubler. D'autres composés du bismuth dont nous poursuivons l'étude nous amènent à la même conclusion. Il n'y aurait donc rien d'impossible à représenter la combinaison de l'acide gallique avec l'oxyde de bismuth par une formule double. De plus, l'ensemble des réactions de ce corps ne permet pas de lui conserver la qualification de gallate basique ou de sous-gallate de bismuth; nous proposons de lui donner le nom d'*acide bismuthogallique*.

Il nous paraît utile, en effet, de différencier les com-

posés du bismuth selon la manière dont ils se conduisent avec les alcalis.

Nous proposons de n'appeler *sels de bismuth* que les composés qui abandonnent à l'état insoluble la totalité de leur oxyde métallique quand on les traite par la potasse, la soude ou l'ammoniaque.

CONCLUSIONS.

En résumé, de l'ensemble de nos recherches il résulte que :

1° Les oxydes de bismuth obtenus par les différents procédés décrits jusqu'à ce jour ne présentent pas une composition constante. Ils renferment toujours des impuretés en proportions variables, soit de l'acide azotique, soit de l'acide chlorhydrique.

L'oxyde de bismuth hydraté obtenu par le procédé que nous indiquons est, au contraire, de composition constante et exempt de toute impureté ; c'est donc cet oxyde hydraté pur qui devra servir à la préparation des sels et des composés bismuthiques.

2° L'oxyde hydraté pur et l'oxyde anhydre peuvent servir selon les cas à la préparation des composés du bismuth et nous avons montré que la combinaison se fait tantôt avec les deux oxydes, tantôt avec un seul.

3° Le benzoate de bismuth officinal n'est pas un composé défini. Il retient toujours de l'acide azotique et les proportions d'acide et d'oxyde varient sous la moindre influence. Il sera donc bon de substituer notre oxyde à l'oxyde impur et nécessaire de fixer le mode de préparation dans ses moindres détails, en opérant, par exemple, comme nous l'indiquons.

4° Les salicylates de bismuth obtenus par les différents chimistes dont nous avons résumé les Mémoires ne présentent pas une composition constante ; en outre, ils retiennent de l'acide azotique ou chlorhydrique provenant de la précipitation de l'oxyde ou du salicylate lui-

même. L'oxyde anhydre, substitué à l'oxyde hydraté et employé comme nous l'avons indiqué, nous a donné un produit défini, cristallisé en prismes, agissant sur la lumière polarisée. Ce corps se conduit vis-à-vis des alcalis comme un sel vrai de bismuth.

5° La combinaison d'acide gallique et d'oxyde de bismuth a été préparée par un procédé nouveau, en faisant agir directement l'acide sur notre oxyde pur. On obtient ainsi ce corps absolument exempt d'acide azotique, impureté qu'il peut quelquefois retenir quand il est préparé par les méthodes proposées jusqu'ici.

L'action des alcalis et des carbonates alcalins, en nous fournissant le corps $C^7H^7O^7BiK^2 + 2H^2O$, de composition définie, nous a montré des différences de réaction telles, entre le gallate de bismuth et les autres sels de ce métal, qu'il nous est impossible de le considérer comme un sel vrai et encore moins comme un sel basique.

M. Prunier avait du reste attiré déjà l'attention sur ce point.

6° Enfin nous avons fait voir que dans la préparation du lactate de bismuth, corps très bien cristallisé, on peut se servir indifféremment d'oxyde anhydre ou d'oxyde hydraté; tandis qu'au contraire, dans la préparation du salicylate de bismuth ou dans celle de l'acide bismuthogallique, il faut se servir exclusivement pour la première d'oxyde anhydre et pour la seconde d'oxyde hydraté pur.

Vu : Bon à imprimer :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
PRUNIER.

Vu : LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
GUIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
31061 Quai des Grands-Augustins, 55.
